

## NOMBRE DEL PROYECTO

Electronucleación de nanopartículas Fe-Co a partir del disolvente eutéctico profundo formado por cloruro de colina y urea.

## Que presenta

Ricardo Daniel Muñoz Rizo

## Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales

## Directores:

Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé  
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

Julio 2017

*Dedico a mi compañera,  
mejor amiga, amante y  
esposa **Olivia**  
Por su apoyo incondicional.*

*A mis padres Beto y Mary,  
Por sus cuidados y enseñanzas.*

*A mis hermanos, Carlos, Leydi y Antonio  
por su compañía.*

## *Agradecimientos.*

### *A mi Familia.*

*A mi esposa Olivia gracias por estar a mi lado, apoyarme firmemente en todas mis decisiones, por tus consejos que me inspiraban fuerzas para culminar este proyecto.*

*A mi madre Mary que me cuida desde el cielo mil gracias por tus consejos y enseñanzas has sido y serás la mejor profesora de esta vida, a mi padre Beto, por brindarme todo el apoyo. Todo lo que hoy soy es gracias a ustedes.*

*A mis hermanos Carlos, Leydi y Antonio, por estar conmigo en malos y buenos momentos y saber que siempre contare con ustedes.*

*A mis suegros que han sido ser personas que me han acogido como un hijo, gracias por todo su apoyo,*

### *A mis Profesores.*

*A mi director de tesis Dr. Manuel Palomar, por su apoyo en el desarrollo de la tesis, gracias por brindarme sus conocimientos sobre los temas.*

*A la Dra. Guadalupe Montes de Oca, por su apoyo incondicional en el desarrollo del proyecto, por enseñarme a utilizar los equipos del laboratorio, gracias por su tiempo y dedicación.*

*A la Dra. Perla Morales, por brindarme su apoyo en las técnicas de caracterización, por sus aportaciones y observaciones de la tesis.*

*A los Doctores Luis Mendoza, Mario Romero, Iván Aldana y Gerardo Vázquez, gracias por confiar en mí, su tiempo dedicado para la realización del proyecto, así como sus aportaciones y observaciones de la tesis.*

*A la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, por brindarme la oportunidad de pertenecer en esta prestigiada institución, y formarme como Maestro en Ciencias.*

*Agradezco al CONACyT por la beca recibida para realizar estudios de Maestría.*

*Los que dicen que  
es imposible...  
NO deberían de molestar  
a los que lo están haciendo.*

*Albert Einstein.*

# Contenido

|  |    |
|--|----|
| <a href="#">Resumen</a> .....  | 6  |
| 1. <a href="#">Introducción</a> .....                                    | 7  |
| 2. <a href="#">Justificación</a> .....                                   | 9  |
| 3. <a href="#">Antecedentes y estado del arte</a> .....                  | 10 |
| 4. <a href="#">Objetivos</a> .....                                       | 10 |
| 4.1. <a href="#">Objetivo General</a> .....                              | 11 |
| 4.2. <a href="#">Objetivos Específicos</a> .....                         | 11 |
| 5. <a href="#">Hipótesis</a> .....                                       | 11 |
| 6. <a href="#">Metodología</a> .....                                     | 12 |
| 7. <a href="#">Recursos Disponibles</a> .....                            | 15 |
| 8. <a href="#">Análisis de resultados</a> .....                          | 16 |
| 8.1. <a href="#">Estudio potenciodinámico para el sistema 1</a> .....    | 18 |
| 8.2. <a href="#">Estudio potenciostático para el sistema 1</a> .....     | 25 |
| 8.3. <a href="#">Estudio potenciodinámico para el sistema 2</a> .....    | 25 |
| 8.4. <a href="#">Estudio potenciostático para el sistema 2</a> .....     | 26 |
| 8.5. <a href="#">Estudio potenciodinámico para el sistema 3</a> .....    | 31 |
| 8.6. <a href="#">Estudio potenciostático para el sistema 3</a> .....     | 33 |
| 8.7. <a href="#">Caracterización de los sistemas por MEB y ERD</a> ..... | 36 |
| 9. <a href="#">Conclusiones</a> .....                                    | 39 |
| 10. <a href="#">Referencias</a> .....                                    | 40 |
| 11. <a href="#">Apéndice</a> .....                                       | 45 |

## RESUMEN

En este proyecto de investigación se sintetizaron nanopartículas (NPs) hierro (Fe)-cobalto (Co) en una configuración corazón-envolvente (CE) mediante reacciones electroquímicas a partir de sus iones disueltos en el disolvente eutéctico profundo (DES) formado por la mezcla de cloruro de colina ( $C_5H_{14}NClO$ ) y urea ( $CON_2H_4$ ) (DES-CU). Para dicha síntesis primero se llevó a cabo la nucleación electroquímica de Fe sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo (CV) inmerso en una disolución de Fe(III) en el DES-CU mediante el método potencioestático y posteriormente el electrodo de CV modificado con la NPs de Fe(0) (CV/Fe<sub>(s)</sub>) se sumergió en una disolución de los iones Co(II) en el DES-CU para llevar a cabo su electrodeposición y formar el electrodo CV/Fe<sub>(s)</sub>/Co<sub>(s)</sub> donde el cobalto se depositó preferentemente sobre las NPs de Fe formando estructuras CE. Los sistemas: 1) CV/Fe(III), DES-CU 2) CV/Co(II), DES-CU y 3) CV/ Fe<sub>(s)</sub>/Co(II), DES-CU se caracterizaron mediante las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA), particularmente los transitorios potencioestáticos obtenidos mediante la técnica CA fueron utilizados para describir el mecanismo y la cinética de nucleación de las NPs. Por último, se caracterizaron las superficies de los diferentes sistemas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía raman dispersivo (ERD) para evaluar la morfología y la composición de las especies presentes.

## Introducción

El uso de la electrodeposición de metales ha sido un tema de gran interés debido que posee una infinidad de aplicaciones. Algunos metales tienen propiedades magnéticas que son útiles para las industrias, sobre todo si hablamos de la industria electrónica. El almacenamiento de información en una computadora es a través de discos duros, los que actualmente tienen capacidad de almacenar información de más de un terabyte. Esto se ha logrado al mejorar o crear nuevos sistemas magnéticos [1]. La electrodeposición es un método que conlleva al recubrimiento de un sustrato inmerso en un medio electrolítico con otro componente, generalmente un metal, mediante reacciones electroquímicas. Tradicionalmente, la electrodeposición de metales se ha llevado a cabo a partir de baños electrolíticos acuosos. Sin embargo, actualmente se están utilizando baños electrolíticos con diferente composición en su electrolito, tales como los llamados líquidos iónicos (LIs) [2,3], los que son prácticamente sales fundidas que tienen un bajo punto de fusión por debajo de los 100 °C. Aunque tienen una gran variedad de aplicaciones, desafortunadamente, los LIs son tóxicos y pueden ocasionar daños a la salud además son caros, debido a que son libres de agua, lo que favorece que metales como el Fe puedan ser electrodepositados, lo que en agua es prácticamente imposible.

En el 2003 se creó una nueva generación de LIs mejor conocidos como Deep Eutectic Solvents (DESs). Estos disolventes se basan generalmente en mezclas de amonio cuaternario y un donador de enlace de hidrógeno sin carga tales como amida, ácido o alcohol. Los DESs fueron propuestos por primera vez por Andrew Abbott y se trata de una mezcla de dos o más componentes formando un eutéctico a un bajo punto de fusión. Un ejemplo de DESs es una mezcla de cloruro de colina y urea en una proporción molar 1:2, respectivamente. La mezcla resultante tiene un punto de fusión de 12 ° C (menor al punto de fusión de colina, 302 ° C y urea, 133 ° C), con la ventaja de que puedan ser utilizados a temperatura ambiente [4-8].

A partir de estos DESs, se han creado nuevos campos de investigación debido a la gran variedad de sus componentes individuales, así como su composición y aplicaciones [9]. Los DESs tienen bajo costo, alta solubilidad de solutos incluyendo óxidos metálicos, amplia ventana de potencial y son amigables con el medio ambiente [10]. Los estudios de la electrodeposición de NPs de metales en DESs es un tema que cada vez tiene más fuerza debido a la gran cantidad de aplicaciones.

Los mecanismos de nucleación de Fe partir de sulfatos [11-13] y Co [14-16] en medio acuoso, o aleaciones Fe/Co a partir de baño de cloruros [17] se han estudiado a través de métodos potencioestáticos. La aleación Fe/Co a partir de DES [18] ha sido estudiada y se ha visto que poseen buenas propiedades tales como: dureza, alta resistencia a la corrosión y propiedades magnéticas.

En este proyecto se estudiaron los mecanismos y cinética de nucleación partir de diferentes sistemas: 1) CV/Fe(III), DES-CU 2) CV/Co(II), DES-CU y 3) CV/ Fe(s)/Co(II), DES-CU. El electrodo de trabajo fue uno de carbón vítreo debido a que tiene una amplia ventana de potencial. Se analizó la electronucleación usando técnicas electroquímicas como VC y CA, las cuales permitieron describir los mecanismos y cinética de formación electroquímica de NPs [11,12, 14-17, 19-23].



## Justificación

Los grandes retos que enfrentan hoy en día las industrias, ya sean automotrices, aeronáutica, biomédica, electrónica etc. es el desarrollo de nuevos nanomateriales que sean eficientes, seguros, amigables con el medio ambiente y que tengan un bajo costo, entre otras. El reto para el desarrollo de nuevos nanomateriales implica nuevos estudios ya sea para mejorar el sistema o crear uno nuevo.

Existen varias técnicas para la síntesis de nanomateriales a base de DES [24]:

- Química
- Electroquímica
- Fotoquímica
- Sonoquímica
- Irradiación de microondas
- Pulverización catódica
- Electrólisis de plasma

En este proyecto se estudió por técnicas electroquímicas principalmente la electrodeposición ya que es una técnica muy versátil para el desarrollo de nanomateriales además de que es una de las técnicas más económicas. También es importante saber con qué medio electrolíticos se trabajó, porque eso depende de gran medida el resultado de la investigación. Particularmente en este trabajo se usó un DES porque como se mencionó cumple con las características de ser moléculas orgánicas y de no poseer moléculas de agua, además de que son económicos, tienen una amplia ventana de potencial, alta solubilidad de soluto y amigables con el medio ambiente [4-8]. Otra característica importante es que los estudios en los DES es apenas un campo de investigación que no ha sido tan explorado a pesar de que surgieron hace más de una década.

## Antecedentes y Estado del Arte

La electrodeposición juega un papel importante para el desarrollo de la nanotecnología, se ha visto que para la creación o el mejoramiento de un nuevo nanomaterial dependerá de las características del metal, aleaciones de metales, electrolitos y el electrodo de trabajo. Además, estudiarlos bajo condiciones de temperatura, concentración, condiciones hidrodinámicas, etc. Influyen en el resultado del trabajo por lo tanto se vuelve más complejo.

La electronucleación de metales es un tema que ha sido ampliamente estudiado [11,12, 14-17, 19-23] sobre todo a partir de disolventes acuosos. A partir de estos estudios se puede obtener información cinética del proceso como velocidad de nucleación ( $A$ ), densidad numérica de sitios activos para nucleación sobre la superficie del sustrato ( $N_0$ ) y núcleos formados ( $N_s$ ). Por ejemplo Pesic y Darko Grujicic [11] mediante el modelo de Scharifker -Hill [25] determinaron el mecanismos de nucleación hierro sobre CV y encontraron que es progresiva así mismo demostraron que mecanismos de nucleación dependían de las concentración de Fe y de la naturaleza de la disolución [12]. Por otro lado Correia y col. [17] mostraron que la electrodeposición de la aleación Fe-Co, a partir de una disolución de cloruro de amonio, dependía de las proporciones relativas de cada metal. El primer estudio que describe la nucleación de cobre a partir de un DES [26], mostró que la nucleación puede ser estudiada a partir de la teoría de Schariker y Hills [25]. Reinhard Böck y col. [27] mostraron que la morfología de la superficie del paladio depositado a partir de un DES puede ser afectada por la aplicación de pulsos corriente. Las aleaciones de metales a partir de DES también ha sido estudiada [18,28,29] considerando en dicho estudio propiedades tales como la resistencia a la corrosión, la temperatura, viscosidad y la conductividad.

## Objetivos

### Objetivo General

Modificar electrodos de CV con NPs Fe-Co en configuración CE a partir de un DES mediante métodos electroquímicos.

### Objetivos Específicos

- Electrodepositar NPs de hierro a partir del sistema CV/Fe(III), DES.
- Electrodepositar NPs de cobalto a partir del sistema CV/Co (II), DES.
- Electrodepositar NPs Fe-Co CE a partir del sistema CV/ Fe(s)/Co (II), DES.
- Determinar el mecanismo y la cinética de nucleación en los sistemas: 1) CV/Fe (III), DES, 2) CV/Co (II), DES y 3) CV/ Fe(s)/Co (II), DES.
- Caracterizar la morfología y composición de la superficie de CV antes y después de los procesos de nucleación en los sistemas.

### Hipótesis

A partir de utilizar un DES formado de cloruro de colina y urea se logrará la electronucleación de NPs de tipo Fe-Co en una configuración CE y será posible evaluar su mecanismos y cinética de formación mediante los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos por CA.

## Metodología

### Obtención del DES

Para la preparación del DES se realizará una mezcla eutéctica de cloruro de colina-urea en una relación molar 1:2 con agitación constante a una temperatura de 110° C para que alcance su estado líquido manteniéndose a estas condiciones por 12 horas. Posteriormente el líquido formado se almacenará en un desecador para evitar la absorción de agua. En la Figura 1, se muestran las fotografías de mezcla eutéctica en las diferentes etapas de la preparación. Note que en la primera etapa, Figura 1<sup>a</sup>, la mezcla se encontraba a 110 °C y en estado sólido debido a que dicha mezcla llevaba un tiempo de 10 minutos, en la segunda etapa, Figura 1<sup>b</sup>, Muestra que el DES-CU se encontraba viscosa después de una hora a 110 °C, para la tercera etapa, Figura 1<sup>c</sup> Muestra que la mezcla es completamente líquida a 110 °C después de 12 horas.

Figura 1. DES-CU en una relación molar 1:2.

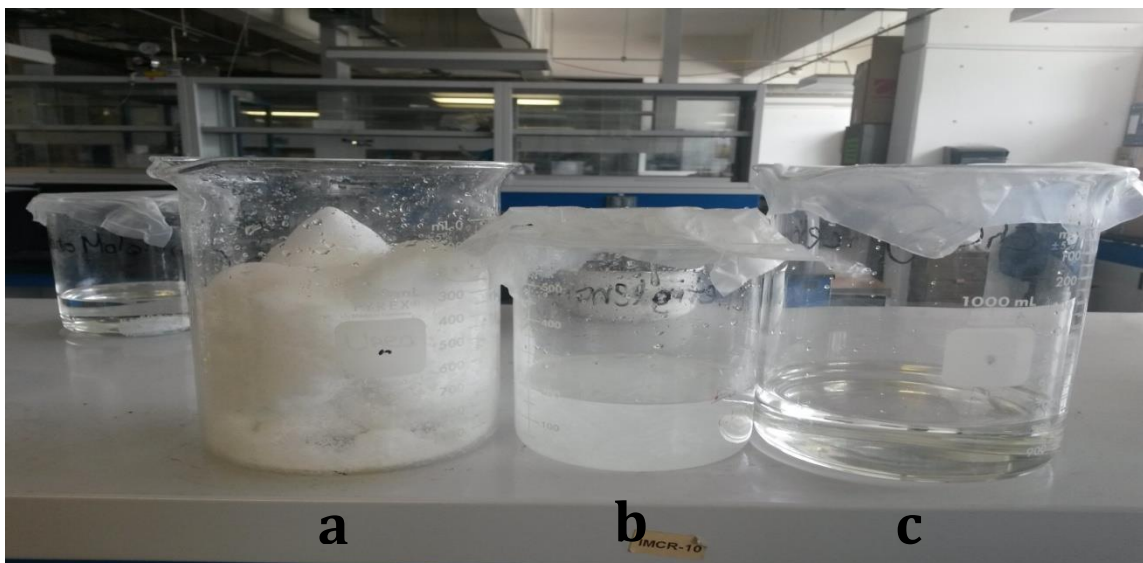


Figura 1. a) DES-CU 1:2 a 110 °C. b) DES-CU 1:2 después de 1hr. 110 °C c) DES-CU 1:2 después 12 hrs a 110 °C

## Celda Electroquímica

El proceso de electrodeposición se llevó a cabo en una celda electroquímica estándar equipada con un termostato. Se utilizó un sistema de tres electrodos, que consta de un electrodo de pseudo-referencia la cual fue de hierro puro, como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de trabajo un disco de CV con un área geométrica de  $0.196 \text{ cm}^2$ . En la Figura 2, se muestran fotografías de los electrodos de trabajo, Note que en la Figura 2<sup>a</sup>, muestra una barra de grafito del cual se utilizó como electrodo auxiliar, para la figura 2<sup>b</sup>, muestra un disco de CV, como electrodo de trabajo, por último la figura 2<sup>c</sup>, muestra una barra de hierro puro, como pseudo-referencia.

Figura 2. Sistemas de tres electrodos.

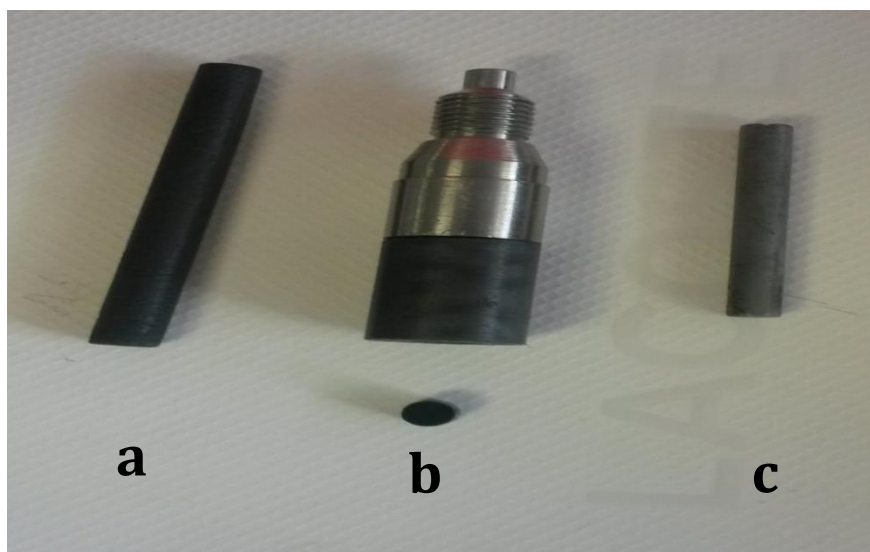


Figura 2. a) Electrodo auxiliar barra de grafito. b) Electrodo de trabajo carbón vítreo c). Pseudo-referencia de hierro puro.

### Preparación de los sistemas:

#### 1) SISTEMA CV/Fe (III) DES.

El sistema **CV/Fe (III) DES** se preparó mediante la disolución de 50 mM de  $\text{FeCl}_3$  disuelto en el DES-CU con agitación continua por un periodo de 8 hrs. a una temperatura de  $90^\circ \text{C}$ .

## 2) SISTEMA CV/Co (II), DES.

El sistema CV/ Co (II) DES se preparó mediante la disolución de 50 mM de  $\text{CoCl}_2$  disuelto en el DES-CU con agitación continua por un periodo de 8 hrs. a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$ .

## 3) SISTEMA CV/ Fe(s)/Co (II), DES.

Una vez modificado el electrodo de trabajo con NPs de Fe(s) a partir del DES-CU, se sumergió en una disolución de 50 mM de  $\text{CoCl}_2$  disuelto en el DES-CU.

En la Figura 3, se muestran fotografías  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{CoCl}_2$ , disueltos en el DES-CU. Note que en la Figura 3<sup>a</sup>, muestra una agitación continua  $\text{CoCl}_2$  disuelto en el DES-CU, para su completa disolución. En las Figuras 3<sup>b</sup> y 3<sup>c</sup> muestran disolución de 50 mM de  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$  disuelto en DES-CU, respectivamente.

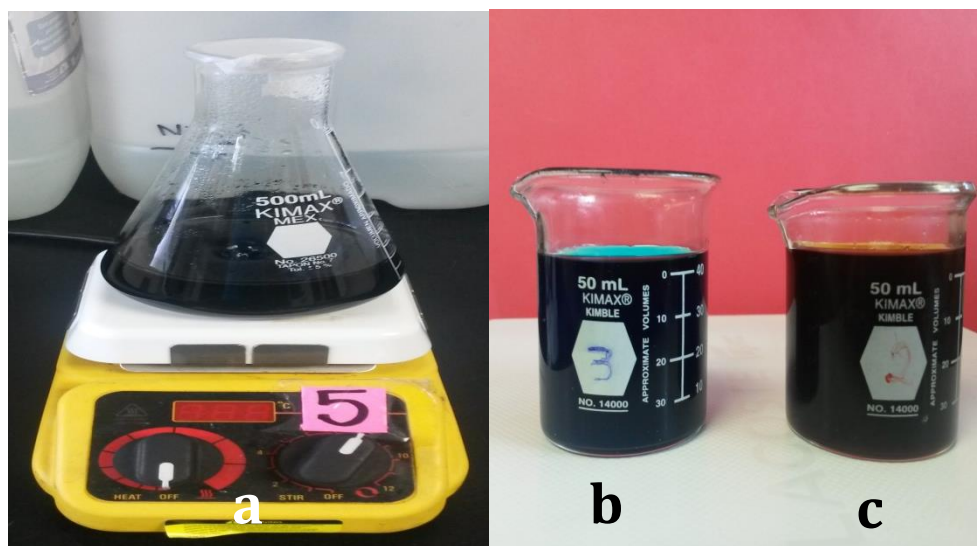


Figura 3. (a) Agitación continua de  $\text{CoCl}_2$  disuelto en el DES-CU. (b y c) disolución de 50 mM de  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$  disuelto en DES-CU, respectivamente.

La electrodeposición de las NPs de Fe y Co se realizó con la ayuda de un potenciómetro-galvanostato Autolab PGSTAT30 equipado con el software (Nova 2.1). Para el estudio de los mecanismos y la cinética de nucleación de los sistemas se emplearon las técnicas de VC y CA.

## **Caracterización de los sistemas**

La caracterización morfológica y la determinación de la composición de las especies presentes de las NPs sintetizadas se llevaron a cabo mediante las técnicas de caracterización superficial MEB y ERD, respectivamente. El equipo MEB utilizado fue uno modelo Nova-2000 Nanolab con electrodos secundarios Marca FEI, y el ERD uno modelo T64000, marca Horiba Jovin Yvon con un láser en la línea verde 532 nm. Los espectros fueron adquiridos con un tiempo adquisición de 40s y 20 repeticiones con un lente de 50X. Estas caracterizaciones fueron realizadas en el laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales del “Instituto Mexicano del Petróleo”

## **Recursos Disponibles**

Para la realización del siguiente proyecto de investigación se contaron con los siguientes recursos disponibles:

- ❖ Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco UAM-A.

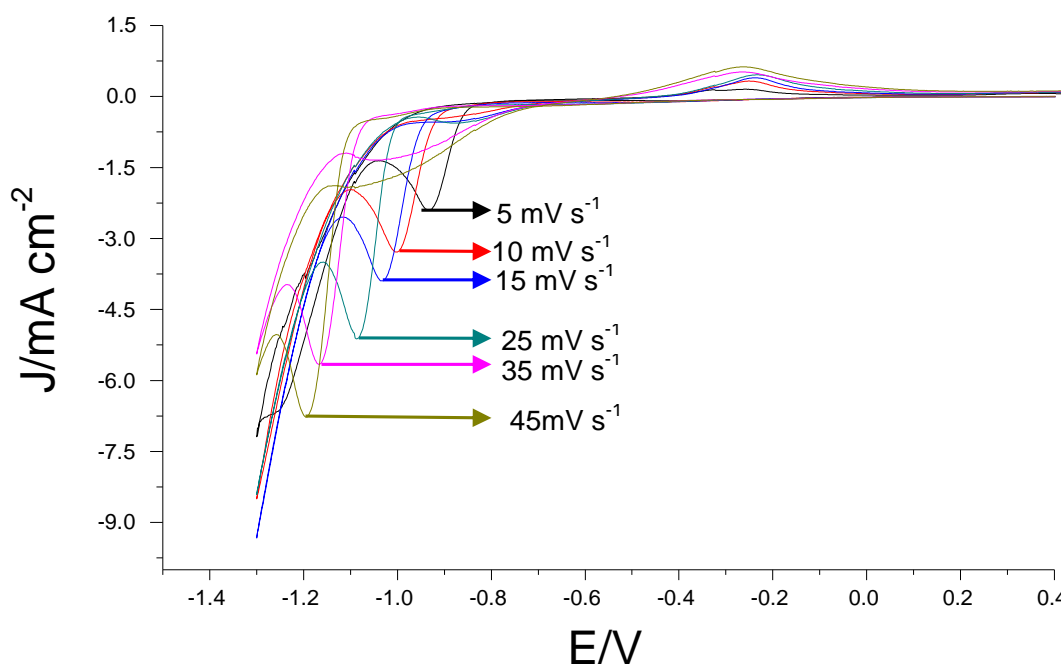
En el laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), ubicado en el edificio W-B, 1er piso.

- a) Equipos para llevar a cabo las técnicas de VC y CA potenciotato-galvanostato Autolab PGSTAT30 equipado con el software (Nova 2.1).
- b) Celdas electroquímica convencional de tres electrodos, que consta de un electrodo de pseudo-referencia la cual fue de hierro puro, como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de trabajo un disco de CV con un área geométrica de  $0.196 \text{ cm}^2$ .
- c) Balanza analítica.
- d) Material de vidrio básico de laboratorio.
- e) Laboratorio con instalaciones para suministro de gases (monóxido de carbono y nitrógeno) y campana de extracción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estudio potenciodinámico para el primer sistema (CV/ $\text{Fe(III)}$ , DES-CU)

La Figura 4 muestra una familia de voltamperogramas cíclicos,  $J$  vs  $E$ , donde  $J$  es la densidad de corriente y  $E$  es el potencial obtenidos a diferentes velocidades de barrido de potencial correspondientes a los procesos de reducción (pico catódica), en potenciales que están en un rango de  $-0.820\text{ V}$  a  $-1.20\text{ V}$  y de oxidación (pico anódica), en potenciales que están en un rango de  $-0.40\text{ V}$  a  $0.20\text{ V}$ , de  $\text{Fe}$  en el DES formado por cloruro de colina urea en una relación molar 1:2 respectivamente. En todos los casos se observa que la corriente de pico catódica aumenta con la velocidad de barrido y que es mayor que la respectiva anódica.

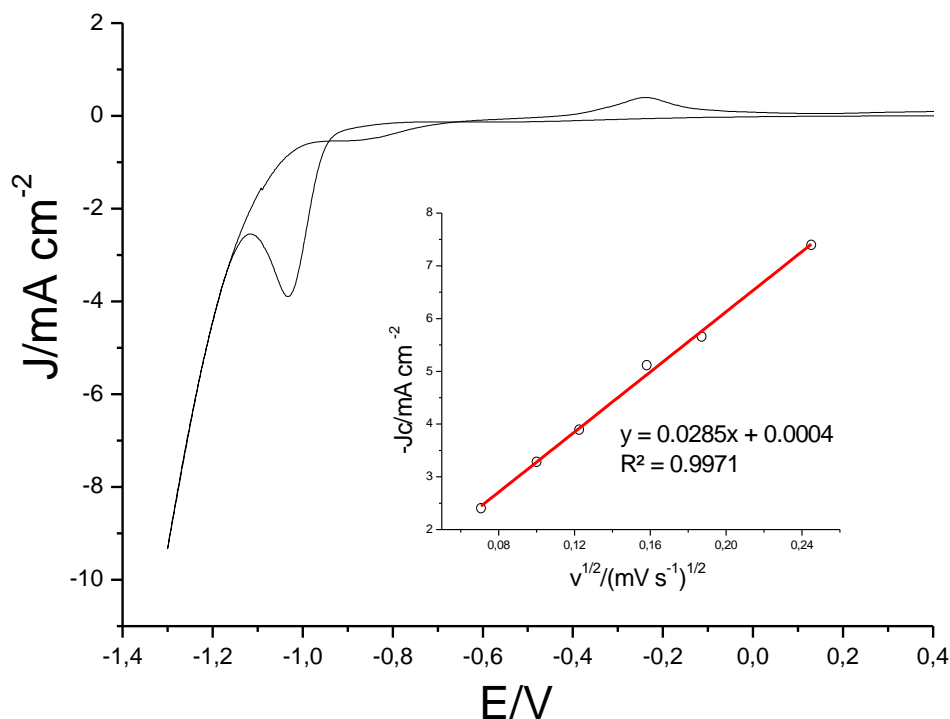


**Figura 4.** Familia de Voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema CV /  $50\text{ mM FeCl}_3$  disuelto en DES-CU a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . El barrido de potencial inició en  $0.6\text{ V}$  en dirección catódica a diferentes velocidades de barrido.



La Figura 5 se observa la respuesta voltamperométrica correspondiente a los procesos de reducción y oxidación de Fe en el DES-CU. A partir de este estudio se determinó la región de potencial en el que se llevó a cabo el proceso de reducción de Fe, con un rango de potenciales de 0.6 V en dirección catódica a -1.30 V.

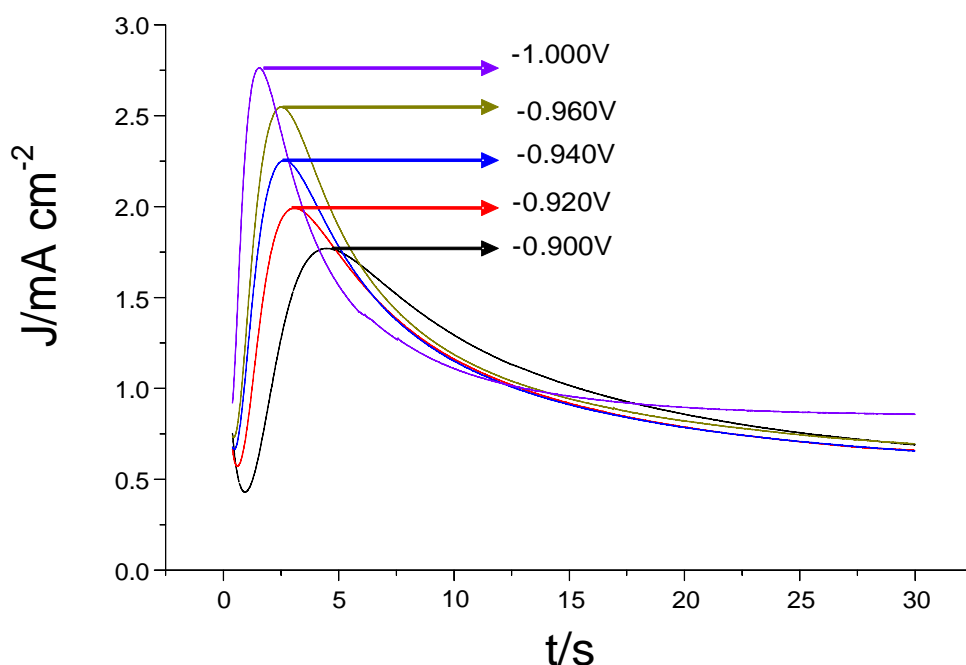
Se observa que la densidad de corriente en el pico catódico ocurre aproximadamente en -1.00 V, el potencial de equilibrio  $E_{eq}$  es de -0.65 V. En el gráfico  $-J_c$  vs.  $v^{1/2}$ , del inserto de la Figura 2 donde  $J_c$  es la densidad de corriente del pico catódico  $\text{mA cm}^{-2}$  y  $v^{1/2}$  es la velocidad de barrido a la un medio  $(\text{V s}^{-1})^{1/2}$ , se observa un comportamiento lineal por lo que el proceso está controlado por difusión [31].



**Figura 5.** Voltamperograma cíclica obtenida en el sistema CV / 50 mM  $\text{FeCl}_3$  disuelto en DES-CU a 90 °C. El barrido de potencial inició en 0.6 V en dirección catódica a una velocidad de  $15 \text{ mVs}^{-1}$ . El inserto muestra la variación de la densidad de corriente del pico catódico (círculos) como una función de la raíz cuadrada de velocidad de barrido.

### Estudio potencioestático para el primer sistema (CV/ $\text{Fe}_{(\text{III})}$ , DES-CU)

La Figura 6 muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante la reducción de iones  $\text{Fe}_{(\text{III})}$  sobre un de CV inmerso en el DES-CU. Estos transitorios presenta la forma características relacionadas con procesos de nucleación electroquímica de metales que ocurren con crecimiento 3D limitado por la difusión [16,25,30].



**Figura 6.** Transitorios potencioestáticos de corriente obtenida en el sistema CV / 50 mM  $\text{FeCl}_3$  disuelto en DES-CU a 90 °C. En todos los casos el salto de potencial inició en 0.6 V hasta los potenciales finales indicados en la figura.

Para determinar el mecanismo de nucleación de  $\text{Fe}_{(\text{III})}$ , se utilizó el modelo adimensional descrito por Scharifker y Hills este modelo nos permite describir si nuestro sistema se está llevando a cabo por nucleación instantánea o progresiva. La nucleación instantánea es aquella en la cual todos los núcleos son activados en el mismo tiempo; es decir los núcleos tienen la misma edad, mientras que en la nucleación progresiva los núcleos son activados durante el curso de la electroreducción, teniendo como resultado núcleos con diferentes edades. [25].

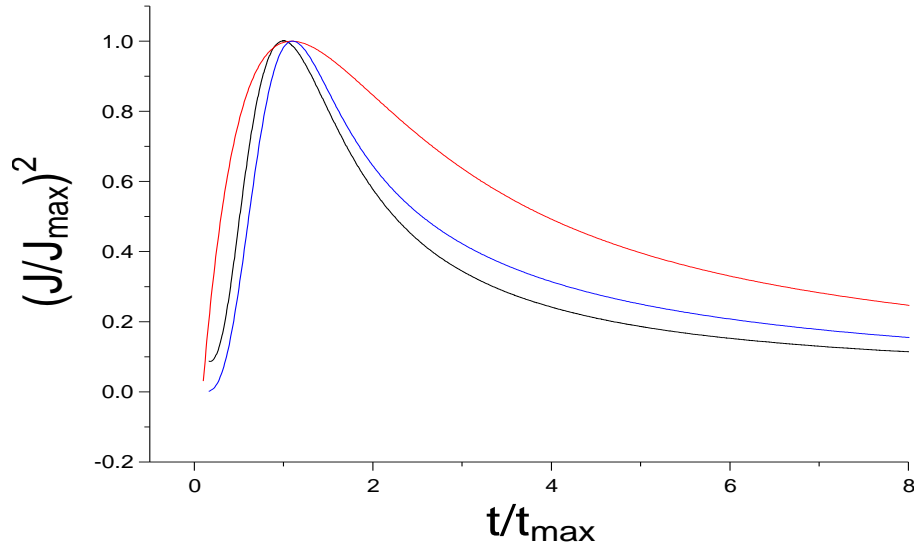
Las ecuaciones utilizadas para determinar si la nucleación es instantánea o progresiva son las siguientes respectivamente:

$$\frac{J^2}{J_m^2} = \frac{1.9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (1)$$

$$\frac{J^2}{J_m^2} = \frac{1.2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (2)$$

Donde,  $J_m$  es la densidad de corriente máxima y  $t_m$  es el tiempo máximo que se logra durante el pico de reducción.

En la Figura 7 se muestra la comparación de un transitorio potencioestático experimental, ver figura 6, con los modelos teóricos generados mediante el ajuste no lineal propuestos por Scharifker y Hills. [25].



**Figura 7.** Comparación de un transitorio potencioestático de corriente experimental adimensional (línea negra), obtenida en el sistema CV / 50 mM FeCl<sub>3</sub> disuelto en DES-CU a 90 °C al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0.94 V utilizando los modelos descritos por Scharifker y Hills. Nucleación instantánea (línea roja), nucleación progresiva (línea azul). [25].

Se puede observar en la figura 7, que el modelo que mejor describe el comportamiento de nuestro sistema, es por nucleación progresiva, los núcleos son activados durante el curso de la electroreducción, teniendo como resultado núcleos con diferentes edades. [25].

A partir de los valores del máximo de corriente y el tiempo asociado a este, es posible evaluar el coeficiente de difusión empleando la aproximación derivada por Sharifker y Hills [25], la que establece que:

$$J_m^2 t_m = 0.2598(nFC)^2 D \quad (3)$$

Donde  $nF$  es la transferencia de carga,  $C$  es la concentración de la especie electroactiva  $\text{mol cm}^{-3}$ , en la solución,  $D$  es el coeficiente de difusión  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Teniendo como resultado un coeficiente de difusión aproximado de  $2.46 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ . De acuerdo al modelo de nucleación progresiva, se determinó  $AN_\infty$ , donde  $A$  es la velocidad de nucleación por sitios activos ( $\text{s}^{-1}$ ),  $N_\infty$  es el número de densidad por sitios activos ( $\text{cm}^{-2}$ ), el producto de estas dos, se determinó por tiempo máximo  $t_m$  que está representada por la siguiente ecuación:

$$t_m = \left( \frac{4.6733}{AN_\infty k' D} \right)^2 \quad (4)$$

Para la nucleación progresiva  $k'$  es un número constante que está determinada por las condiciones del experimento, y está definida por la siguiente relación:

$$k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Donde  $M$  es la masa molar del depósito  $\text{g mol}^{-1}$ ,  $\rho$  es la densidad del depósito  $\text{g cm}^{-3}$ .  $k'$  es igual 0.353, el producto de la velocidad de nucleación de sitio activado por el número de densidad de sitios activados  $AN_\infty$  fue de  $2.44 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

Se calculó la densidad del número nuclear de saturación  $N_s$  que esta expresada de la siguiente manera:

$$N_s = \left( \frac{AN_\infty}{2k'D} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Teniendo una densidad numérica de saturación de núcleos,  $N_s$ , de  $3.74 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Se observa que el modelo propuesto por Scharifker y Hills [25]. Note que la velocidad de nucleación no puede ser calculada independientemente debido a que está asociada a la densidad de sitios activados, por lo que se propuso utilizar el modelo de Scharifker y Mostany para describir el crecimiento de nucleación 3D, controlada por la difusión, por lo que se plantea la ecuación descrita en términos de la densidad de corriente  $J$  que esta expresada de la siguiente manera [30]:

$$J = (p_1/t^{1/2})(1 - \exp\{-p_2[t - (1 - \exp^{-p_3 t})/p_3]\}) \quad (7)$$

Con;

$$p_1 = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}} \quad (8)$$

$$p_2 = N_0 \pi k D \quad (9)$$

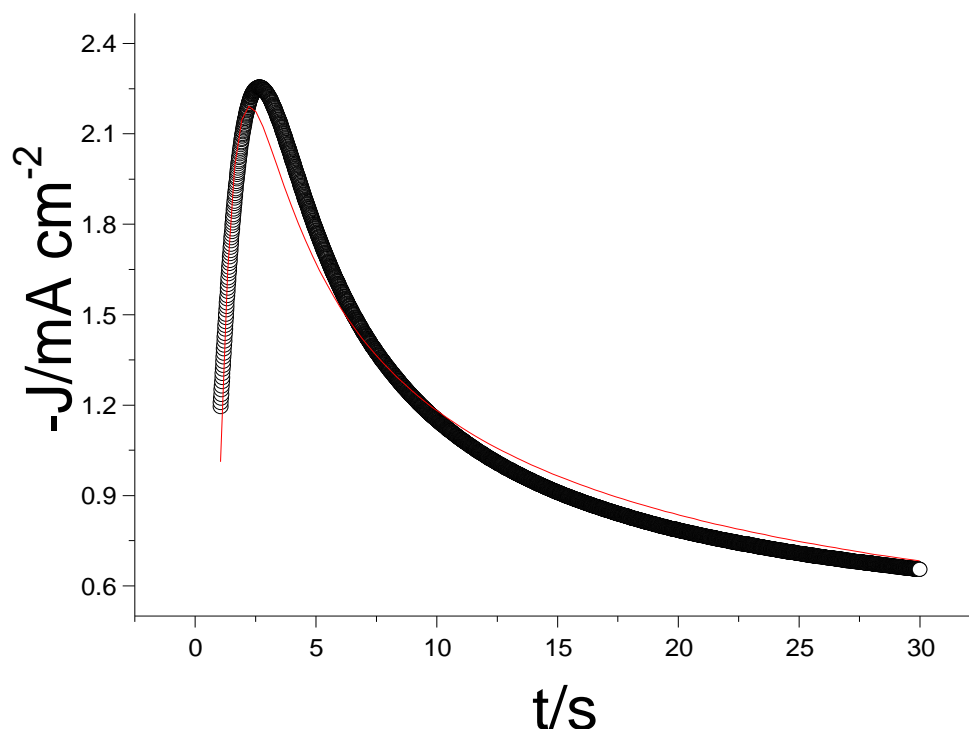
$$p_3 = A \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{p_2}{A} \quad (11)$$

$$k = \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Donde las unidades de estos parámetros son:  $p_1$  ( $A \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$ ),  $p_2$  ( $\text{s}^{-1}$ ),  $N_0$  densidad numérica de sitios activos ( $\text{cm}^{-2}$ ),  $k$  constante adimensional,  $\alpha$  parametro adimencional y  $p_3$  que es un parametro que corresponde a la velocidad de nucleacion por sitios activos  $A$  ( $\text{s}^{-1}$ ).

En la Figura 8 se muestra la comparación de un transitorio potenciostático experimental, ver figura 3, con uno teórico generado mediante el ajuste no lineal del modelo propuesto por Schariker y Mostany [30]. Se puede observar que este modelo describe adecuadamente el comportamiento experimental.

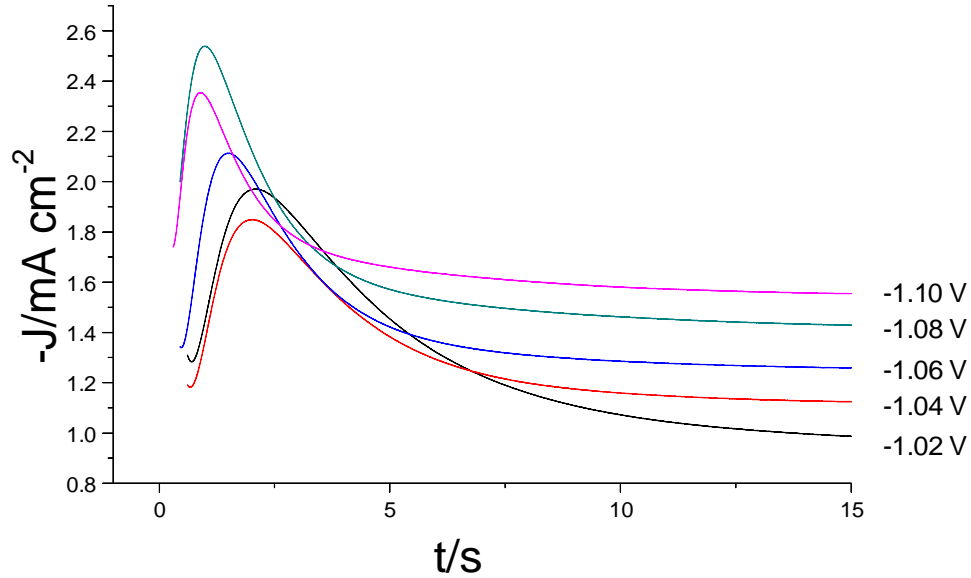


**Figura 8.** Comparación de un transitorio potenciostático de corriente experimental (círculos negros) obtenida en el sistema CV / 50 mM FeCl<sub>3</sub> disuelto en DES-CU a 90 °C al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0.94 V y uno teórico (línea roja) utilizando el modelo descrito por Scharifker y Mostany [30].

Se observa que el sistema está involucrado por nucleación 3D limitado por difusión, de acuerdo a la ecuación (8), se obtuvo un coeficiente de difusión aproximado de  $2.095 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , velocidad de nucleación por sitios activos  $A$  de  $1.842 \text{ s}^{-1}$ , densidad de numeros de sitios activos  $N_0$   $17.628 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

La Figura 9 representa una familia de transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante la reducción de iones Fe(III) sobre un de CV inmerso en el DES. Estos

transitorios se obtuvieron con potenciales mas negativos, con respecto a transitorios de la figura 3, lo que presenta la forma características relacionadas con procesos de nucleación 3D limitada por la difusion que ocurre simultaneamente con otro proceso de reducción que se da sobre la superficie de los núcleos en crecimiento [16].



**Figura 9.** Transitorios potencioestáticos de corriente obtenida en el sistema CV / 50 mM FeCl<sub>3</sub> disuelto en DES-CU a 90 °C. En todos los casos el salto de potencial inició en 0.6 V hasta los potenciales finales indicados en la figura.

El modelo descrito por, Palomar-Pardavé y col. [16] describen que la densidad de corriente total  $J_{total}$  es la suma de la contribución de la nucleación 3D limitada por la difusión  $J_{3D}$  y la presencia de otro proceso de reducción sobre los núcleos en crecimiento  $J_R$  donde propusieron la siguiente ecuación:

$$J_{total}(t) = \left( P_1^* + P_4 t^{-1/2} \right) \times \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (13)$$

Con;

$$P_1^* = P_1 \left( \frac{2CM}{\pi\rho} \right)^{1/2} \quad (14)$$

$$P_1 = z_R F k_R \quad (15)$$

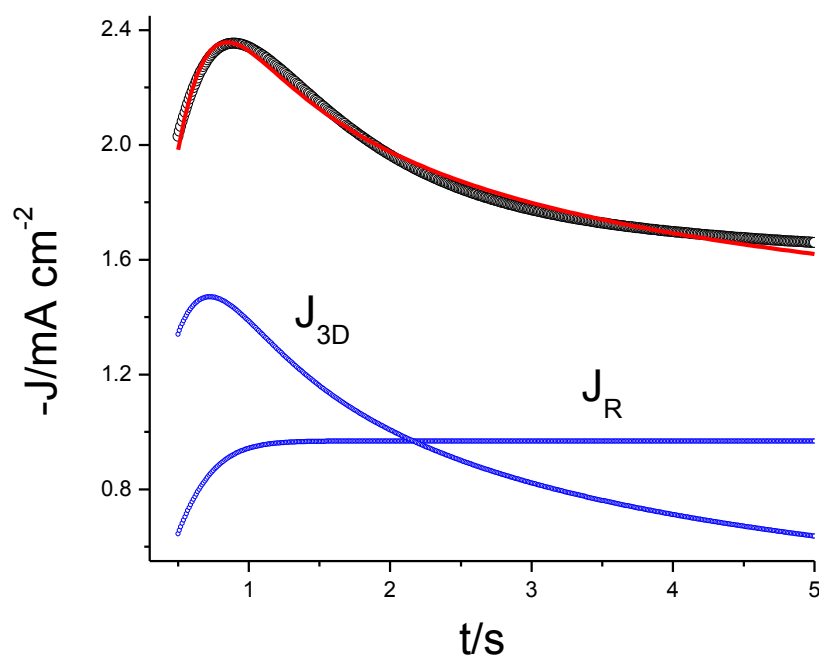
Donde  $z_R$  es la transferencia de carga molar durante el proceso de reducción de del medio,  $k_R$  es la contante de velocidad de reducción del medio.

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad (16)$$

$$P_3 = A \quad (17)$$

$$P_4 = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}} \quad (18)$$

En la Figura 10 se muestra un transitorio potenciostáticos experimental, ver figura 6, uno teórico generado mediante el ajuste no lineal del modelo propuesto por Palomar-Pardavé y col [16].



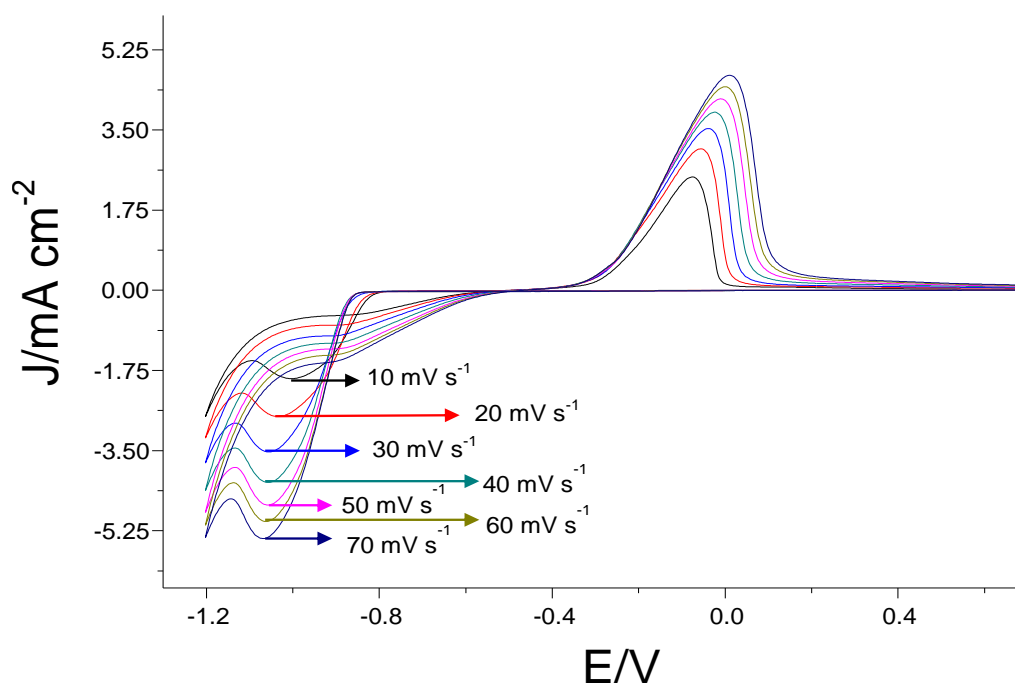
**Figura 10.** Comparación de un transitorio potenciostático de corriente experimental (círculos negros) obtenida en el sistema CV / 50 mM FeCl<sub>3</sub> disuelto en DES-CU a 90 °C al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -1,02 V, modelo descrito por Palomar y col. [16] (línea roja). La contribución individual de la densidad de corriente de la nucleación 3D limitada por la difusión  $J_{3D}$  y la presencia de otro proceso de reducción sobre los núcleos en crecimiento  $J_R$  también son mostrados (círculos azules).

Mediante la ecuación (18) se determinó el coeficiente de difusión  $D = 1.94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , velocidad de nucleación por sitios activos  $A = 7.34 \text{ s}^{-1}$ , densidad de numeros por sitios activos  $N_0 = 4.50 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ .



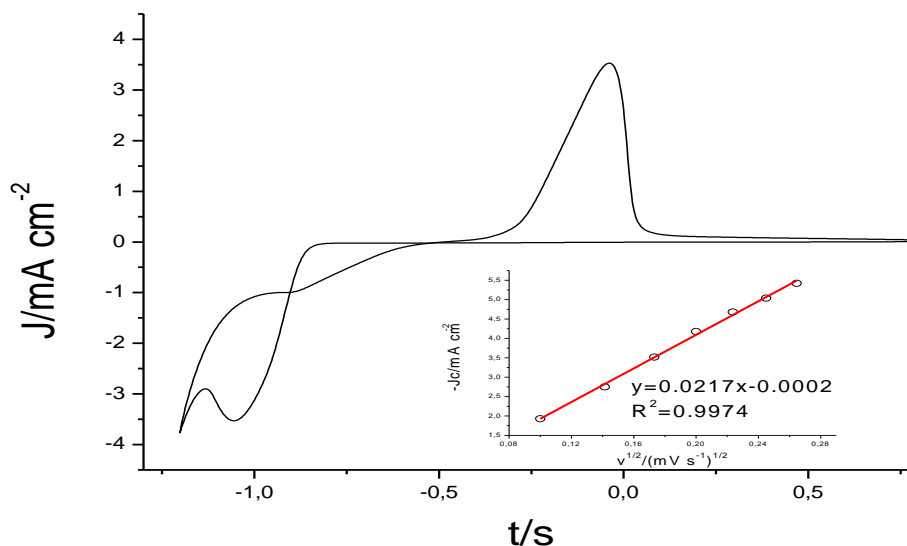
### Estudio potenciodinámico para el segundo sistema (CV/Co<sub>(II)</sub>, DES-CU).

La Figura 11 muestra una familia de voltamperogramas cíclicos correspondientes a los procesos de reducción y oxidación de Co en el DES formado por cloruro de colina urea en una relación molar 1:2 respectivamente. Esta familia de voltamperogramas cíclicos iniciaron con un barrido de potencial de 0.8 V en dirección catódica, a diferentes velocidades de barrido. Note que la densidad de corriente esta asociada con los picos de reducción y oxidación sobre la velocidad de barrido y que los valores de los potenciales no cambian considerablemente.



**Figura 11.** Familia de Voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema CV / 50 mM CoCl<sub>2</sub> disuelto en DES-CU a 90 °C. El barrido de potencial inició en 0.8 V en dirección catódica a diferentes velocidades de barrido.

Se observa que la densidad de corriente en el pico catódico ocurre aproximadamente en -1 V. En el grafico  $-J_c$  vs.  $v^{1/2}$ , del inserto de la Figura 12 donde  $J_c$  es la densidad de corriente del pico catódico y  $v^{1/2}$  es la velocidad de barrido a la un medio, se observa un comportamiento lineal por lo que el proceso está controlado por difusión [31].

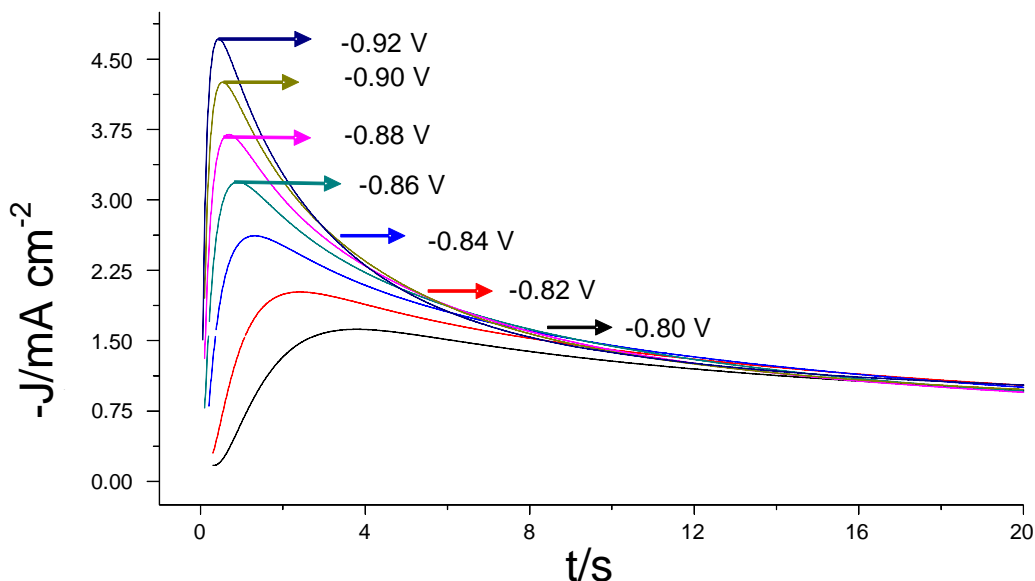


**Figura 12.** Voltamperograma cíclica obtenida en el sistema CV / 50 mM  $\text{CoCl}_2$  disuelto en DES-CU a 90 °C. El barrido de potencial inició en 0.8 V en dirección catódica a una velocidad de 30  $\text{mVs}^{-1}$ .

El inserto muestra la variación de la densidad de corriente del pico catódico (círculos) como una función de la raíz cuadrada de velocidad de barrido. La línea fue obtenida mediante ajuste lineal de los datos experimentales.

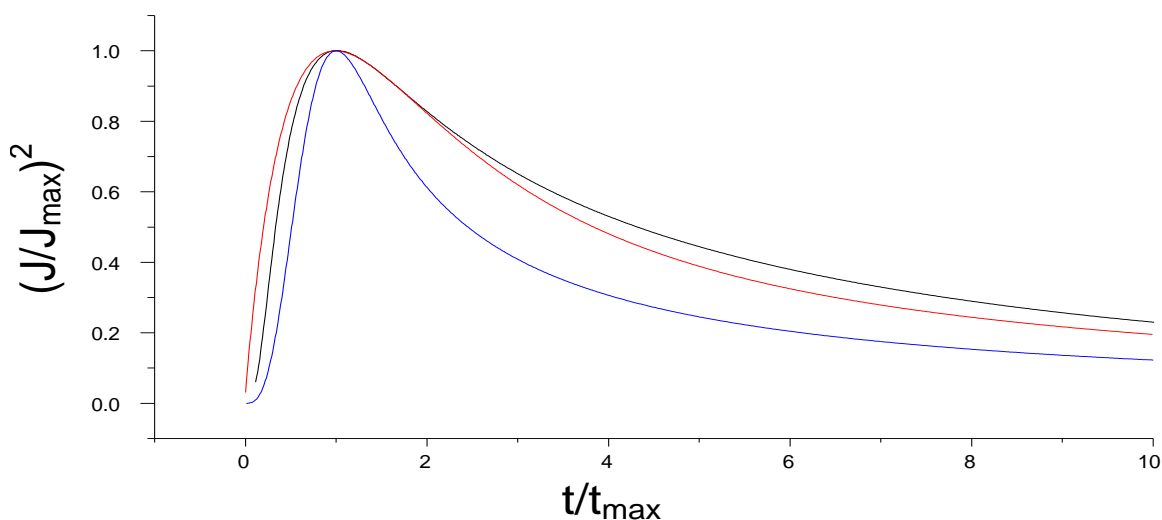
### Estudio potencioestático para el segundo sistema (CV/ $\text{Co}_{(\text{II})}$ , DES-CU)

La Figura 13 muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante la reducción de iones  $\text{Co}_{(\text{II})}$  sobre un de CV inmerso en el DES. Estos transitorios al igual que los de  $\text{Fe}_{(\text{III})}$  presentan la forma características relacionadas con procesos de nucleación electroquímica de metales que ocurren con crecimiento 3D limitado por la difusión [16, 25, 30].



**Figura 13.** Transitorios potenciostáticos de corriente obtenida en el sistema CV / 50 mM  $\text{CoCl}_2$  disuelto en DES-CU a 90 °C. En todos los casos el salto de potencial inició en 0.6 V hasta los potenciales finales indicados en la figura.

En la Figura 14 se muestra la comparación de un transitorio potenciostáticos experimental, ver figura 13, con los modelos teóricos generados mediante el ajuste no lineal propuestos por Scharifker y Hills. ver ecuaciones (1) y (2) para nucleación instantánea y nucleación progresiva, respectivamente [25].



**Figura 14.** Comparación de un transitorio potenciostático de corriente experimental (línea negra), obtenida en el sistema CV / 50 mM  $\text{FeCl}_3$  disuelto en DES-CU a 90 °C al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0.86 V utilizando los modelos descritos por Scharifker y Hills. Nucleación instantánea (línea roja), nucleación progresiva (línea azul). [25].

Se puede observar en la figura 14, que el modelo que mejor describe el comportamiento de nuestro sistema, es por nucleacion instantanea, La nucleacion instantanea es aquella en la cual todos los núcleos son activados en el mismo tiempo; es decir los núcleos tienen la misma edad. Note que el compartamiento de nuestro primer sistema es por nucleacion progresiva.

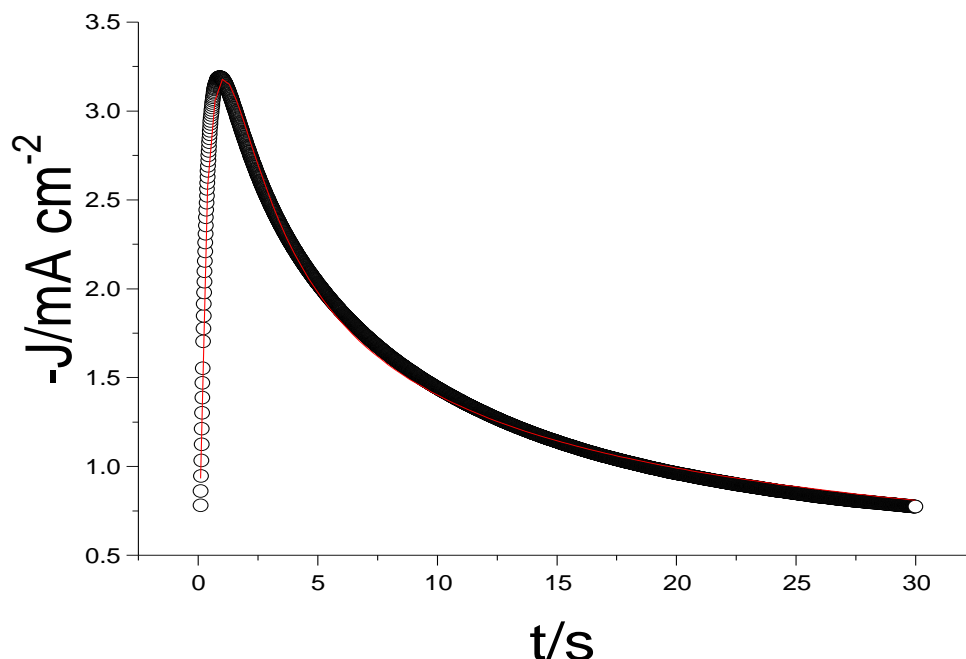
Ecuacion para el coeficiente de difusion para nucleacion instantanea en corrientes maximas  $j_m$  propuesta por Scharifker y Hills. [25].

$$J_m^2 t_m = 0.1629(nFC)^2 D \quad (19)$$

$$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD} \quad (20)$$

Para nucleacion instantanea se obtiene un coeficiente de difusion  $D = 6.11 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , densidad de numero de sitios activos  $N = 3.29 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

En la Figura 15 se muestra la comparación de un transitorio potencioestáticos experimental, ver figura 13, uno teórico generado mediante el ajuste no lineal del modelo propuesto por Schariker y Mostany, lo que presenta la forma características relacionadas con procesos de nucleación 3D limitada por la difusion [30].



**Figura 15.** Comparación de un transitorio potencioestático de corriente experimental (círculos negros) obtenida en el sistema CV / 50 mM  $\text{CoCl}_2$  disuelto en DES-CU a  $90^\circ\text{C}$  al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0.86 V y uno teórico (línea roja) utilizando el modelo descrito por Scharifker y Mostany [30].

Se observa que el sistema está involucrado por nucleación 3D limitado por difusión, con respecto a la ecuación (8), del cual se obtuvo un coeficiente de difusión aproximado de  $6.71 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , velocidad de nucleación por sitios activos  $A$  de  $0.008 \text{ s}^{-1}$ , densidad de numeros de sitios activos  $N_0 = 0.02 \times 10^6$ .

En este trabajo se ha mostrado una comparacion por diferentes modelos teóricos, de los coeficientes de difusion, velocidades de nucleacion por sitio activado y densidad de numero por sitio activado, para los sistemas CV/ $\text{Fe(III)}$ , DES CV/ $\text{Co(II)}$ , DES, teniendo un comportamiento de nucleación progresiva y nucleación instantánea respectivamente [16,25,30].

En la siguiente tabla 1. Muestra una comparación de lo descrito anteriormente.

Tabla 1.

Comparación de los parámetros experimentales obtenidos de los sistemas por los distintos modelos teóricos descritos.

| Autores                                | Sistema                      | $10^7 D$<br>/cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> | $10^{-6} N_0$<br>/ cm <sup>-2</sup> | A<br>s <sup>-1</sup> |
|--|------------------------------|--|-------------------------------------|----------------------|
| <b>Scharifker y Hills.<br/>[25]</b>    | FeCl <sub>3</sub> en DES C-U | 2.46   |                                     |                      |
|  | CoCl <sub>2</sub> en DES C-U | 6.11   |                                     |                      |
| <b>Scharifker y<br/>Mostany [30]</b>   | FeCl <sub>3</sub> en DES C-U | 2.09   | 17.62                               | 1.842                |
|  | CoCl <sub>2</sub> en DES C-U | 6.71   | 0.002                               | 0.008                |
| <b>Palomar-Pardavé<br/>y col. [16]</b> | FeCl <sub>3</sub> en DES C-U | 1.94   | 4.50                                | 7.34                 |

Se puede observar en la tabla 1., que el coeficiente de difusión puede variar, dependiendo del modelo teórico que estés trabajando, no obstante, para ambos sistemas están el orden X10<sup>-7</sup>, lo cual tiene relación con los estudios que se han presentado.

La tabla 2. Muestra una comparación de trabajos reportados sobre el coeficiente de difusión de CoCl<sub>2</sub> en DES.

Tabla 2.

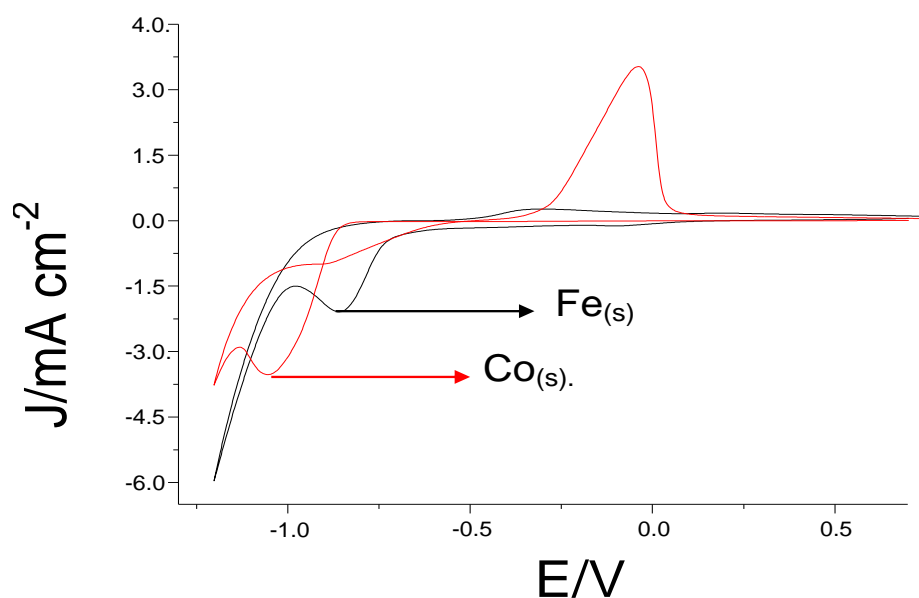
Comparación de coeficientes de difusión de CoCl<sub>2</sub> en DESs.

| Autores                   | Sistema                                   | $10^7 D$<br>/cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> | T<br>/°C |
|---------------------------|---|--|----------|
| <b>Sakita y col. [32]</b> | CoCl <sub>2</sub> en DES glicerina        | 2.71   | 70       |
| <b>Xu y col. [33]</b>     | CoCl <sub>2</sub> en DES U-NaBr-acetemida | 2.83   | 80       |
| <b>Wang y col. [34]</b>   | CoCl <sub>2</sub> en DES U-NaBr-acetemida | 2.24   | 80       |

Se ha reportado en la literatura que el coeficiente de difusión el DES depende de las condiciones sobre todo la temperatura [11-23, 25,30, 32-34] ver tabla 2., cerca de tres veces la temperatura ambiente se trabajan estos DES, recordar que una de las características importantes de los DESs, es que alcanza su punto fusión por debajo de la temperatura ambiente. Sin embargo, los estudios demuestran que el efecto de la temperatura influye en el mecanismo del sistema.

### Estudio potenciodinámico para el tercer sistema 3) CV/ Fe(s)/Co(II), DES-CU.

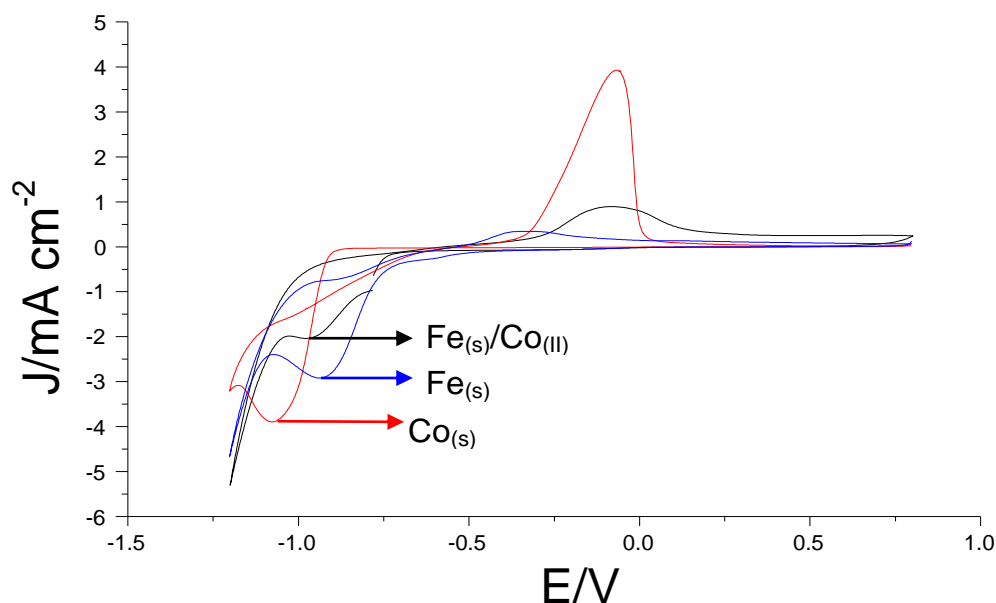
Para Electrodepositar Co(II) sobre CV modificado con Fe(s) es necesario determinar por separado bajo un estudio de VC que elemento se electrodeposita primero. En la Figura 16., se muestra una comparación de voltamperogramas.



**Figura 16.** Voltamperograma cíclica obtenida en los sistemas CV / 50 mM FeCl<sub>2</sub> (línea negra) CV / 50 mM CoCl<sub>2</sub> (línea roja) disuelto en DES-CU a 90 °C. El barrido de potencial inició en 0.8 V en dirección catódica a una velocidad de 30 mVs<sup>-1</sup>.

Se observa en la Figura 16, que Fe(III) se deposita primero con una densidad de corriente  $J_c$  -3.0 mA cm<sup>-2</sup> a un potencial de -0.85 V, lo que favorece nuestro sistema, para el Co(II) una densidad de corriente de  $J_c$  -4.0 mA cm<sup>-2</sup> a un potencial de -1.05 V. En este estudio nos servirá para determinar con que potencial se realizara la electrodeposición. Note que en potenciales más negativos de Co(II), los picos de  $J_{cmax}$  se logran apreciar hasta potenciales de -0.920 V ver Figura 13.

En la Figura 17, se muestra una comparación de voltamperogramas de la Figura 16, con respecto al tercer sistema CV/  $\text{Fe}_{(s)}/\text{Co}_{(II)}$ . Este sistema inicio con un barrido de potencial de 0.8 V en dirección catódica, a una velocidad de barrido de  $30 \text{ mVs}^{-1}$ .



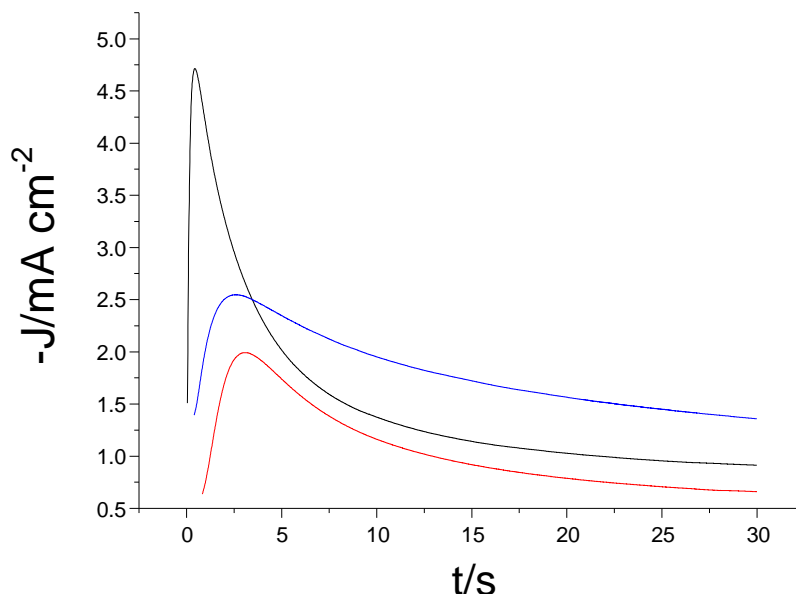
**Figura 17.** Voltamperograma cíclica obtenida en los sistemas CV / 50 mM  $\text{FeCl}_2$  (línea azul) CV / 50 mM  $\text{CoCl}_2$  (línea roja) CV /  $\text{Fe}_s$  50 mM  $\text{CoCl}_2$  (línea negra) disuelto en DES-CU a  $90^\circ\text{C}$ . El barrido de potencial inició en 0.8 V en dirección catódica a una velocidad de  $30 \text{ mVs}^{-1}$ .

Se observa en la Figura 17, que el tercer sistema CV/  $\text{Fe}_{(s)}/\text{Co}_{(II)}$ , tiene una densidad de corriente catódica  $J_c -2 \text{ mA cm}^{-2}$  a un potencial de  $-0.85 \text{ V}$ . Note que en la parte catódica el tercer sistema (línea negra) se deposita con un menor potencial que el segundo sistema (línea roja), esto se debe a que se está depositando sobre  $\text{Fe}_{(s)}$  y no sobre CV, en la parte anódica se observa que el tercer sistema se está oxidando después que el primer sistema (línea azul), esto sugiere que en el tercer sistema primero se está oxidando  $\text{Co}_{(II)}$  y después  $\text{Fe}_{(III)}$ , lo cual nos indica que exista una posible configuración de CE.



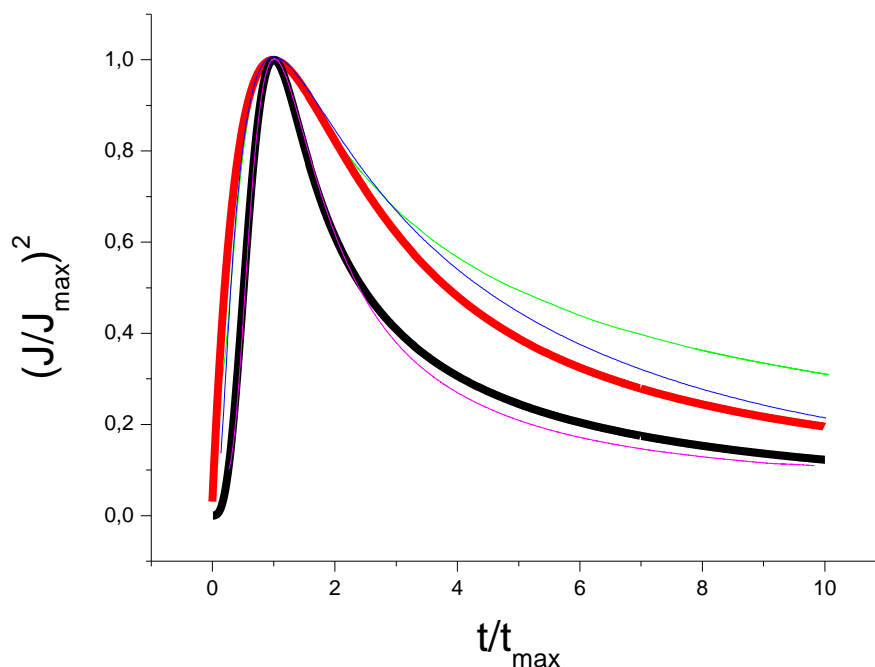
### Estudio potenciostático para el tercer sistema 3) CV/ Fe(s)/Co (II), DES-CU.

En la Figura 18 se muestra la comparación de transitorios potenciostáticos, obtenidos durante la reducción de iones  $\text{Fe}_{(\text{III})}$ ,  $\text{Co}_{(\text{II})}$  y  $\text{Fe}_{(\text{s})}/\text{Co}_{(\text{II})}$  sobre un de CV inmerso en el DES-CU. Estos transitorios presentan la forma características relacionadas con procesos de nucleación electroquímica de metales que ocurren con crecimiento 3D limitado por la difusión [16, 25,30].



**Figura 18.** Comparación de transitorios potenciostáticos de corriente experimental (línea negra) obtenida en el sistema CV / 50 mM  $\text{CoCl}_2$  disuelto en DES-CU a 90 °C, (línea roja) obtenida en el sistema CV/ 50 mM  $\text{FeCl}_3$  disuelto en DES-CU a 90 °C, (línea azul) obtenida en el sistema CV/  $\text{Fe}_{(\text{s})}$ / 50 mM  $\text{CoCl}_2$  disuelto en DES-CU a 90 °C al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0.920 V.

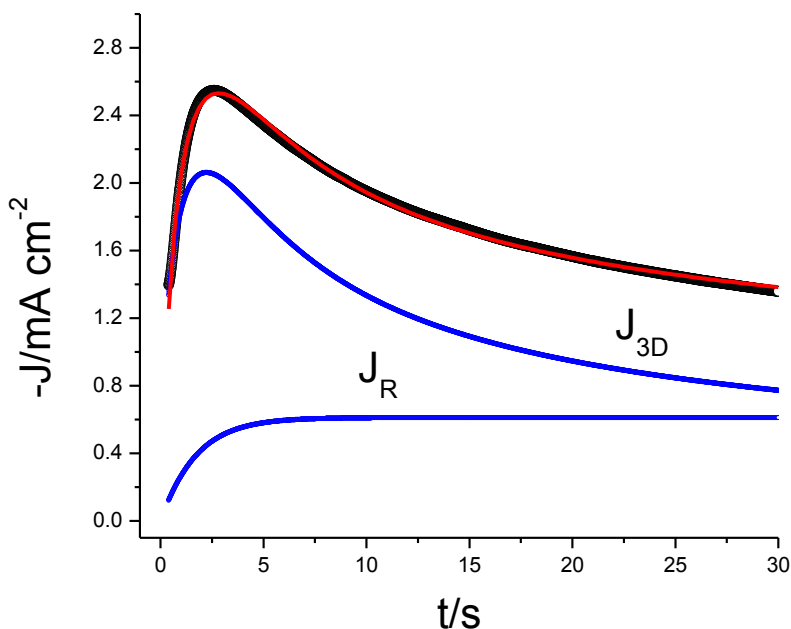
En la Figura 19 se muestra la comparación de los transitorios potenciostáticos experimentales, ver figura 18, con los modelos teóricos generados mediante el ajuste no lineal propuestos por Scharifker y Hills. ver ecuaciones (1) y (2) para nucleación instantánea y nucleación progresiva, respectivamente [25].



**Figura 19.** Comparación de los transitorio potenciales de corriente experimental adimensional (línea rosa), obtenida en el sistema CV / 50 mM  $\text{FeCl}_3$  (línea azul), obtenida en el sistema CV / 50 mM  $\text{CoCl}_2$  (línea verde), obtenida en el sistema CV /  $\text{Fe}_{(s)}$  50 mM  $\text{CoCl}_2$  disueltos en DES-CU a 90 °C al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0.920 V utilizando los modelos descritos por Scharifker y Hills. Nucleación instantánea (línea roja), nucleación progresiva (línea negra). [25].

Se puede observar en la figura 19, que el modelo que describe el comportamiento del primer sistema, es por nucleación progresiva, mientras que el modelo que describe el comportamiento del segundo sistema es por nucleación instantánea, sin embargo para el caso de nuestro tercer sistema, los datos de nuestro experimento fallan con los modelos de Scharifker y Hills [25]. Debido a que este sistema presenta la forma características relacionadas con procesos de nucleación 3D limitada por la difusión que ocurre simultáneamente con otro proceso de reducción que se da sobre la superficie de los núcleos en crecimiento [16].

En la Figura 20 se muestra un transitorio potenciostático experimental, del tercer sistema ver figura 18, uno teórico generado mediante el ajuste no lineal del modelo propuesto por Palomar-Pardavé y col [16].

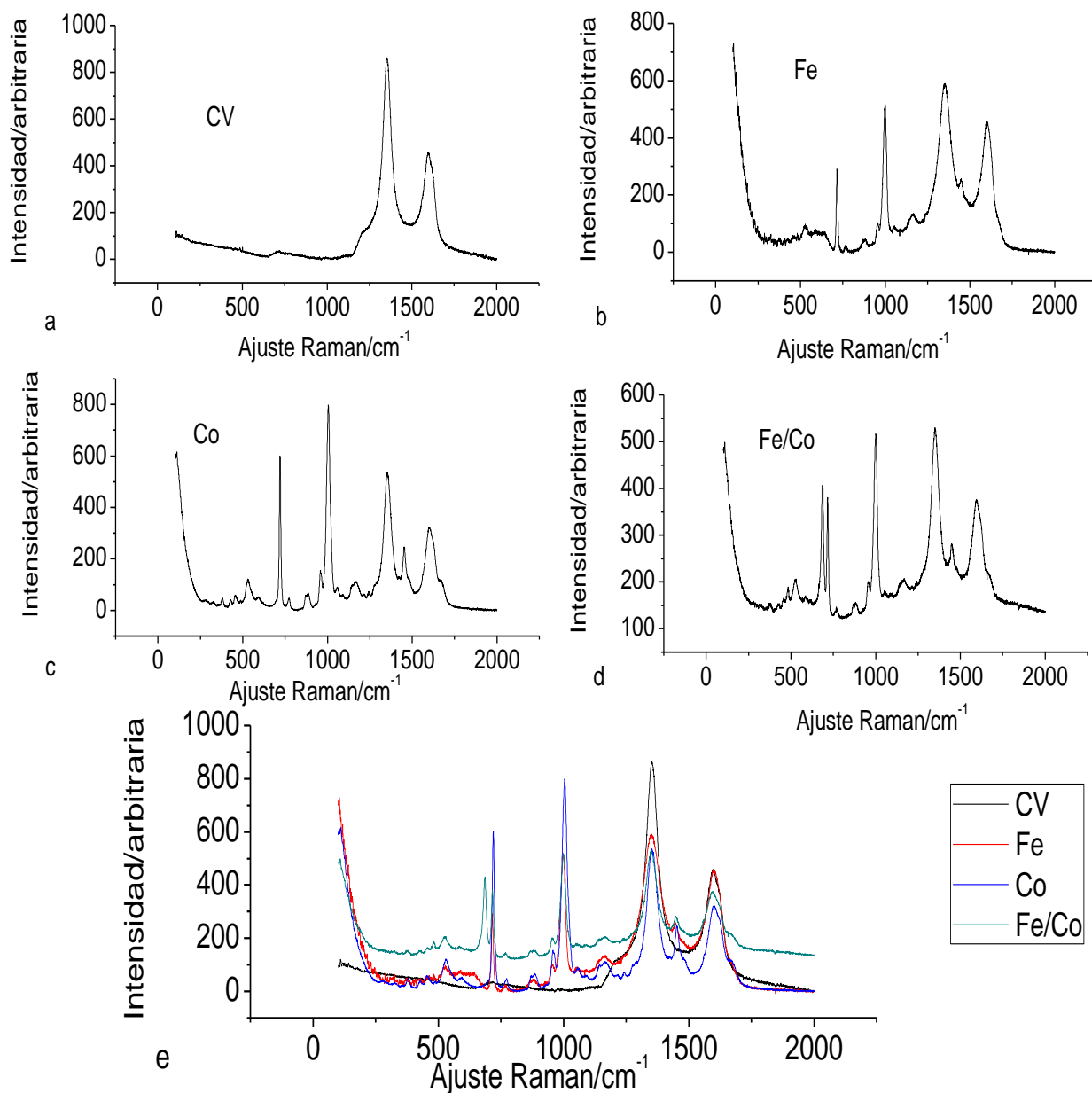


**Figura 20.** Comparación de un transitorio potenciostático de corriente experimental (círculos negros) obtenida en el sistema CV /Fe<sub>(s)</sub> 50 mM CoCl<sub>2</sub> disuelto en DES-CU a 90 °C al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0,920 V, modelo descrito por Palomar y col. [16] (línea roja). La contribución individual de la densidad de corriente de la nucleación 3D limitada por la difusión  $J_{3D}$  y la presencia de otro proceso de reducción sobre los núcleos en crecimiento  $J_R$  también son mostrados (círculos azules).

Mediante la ecuación (18) se determinó el coeficiente de difusión  $D = 6.03 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , velocidad de nucleación por sitios activos  $A = 11.11 \text{ s}^{-1}$ , densidad de numeros por sitios activos  $N_0 = 1.44 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

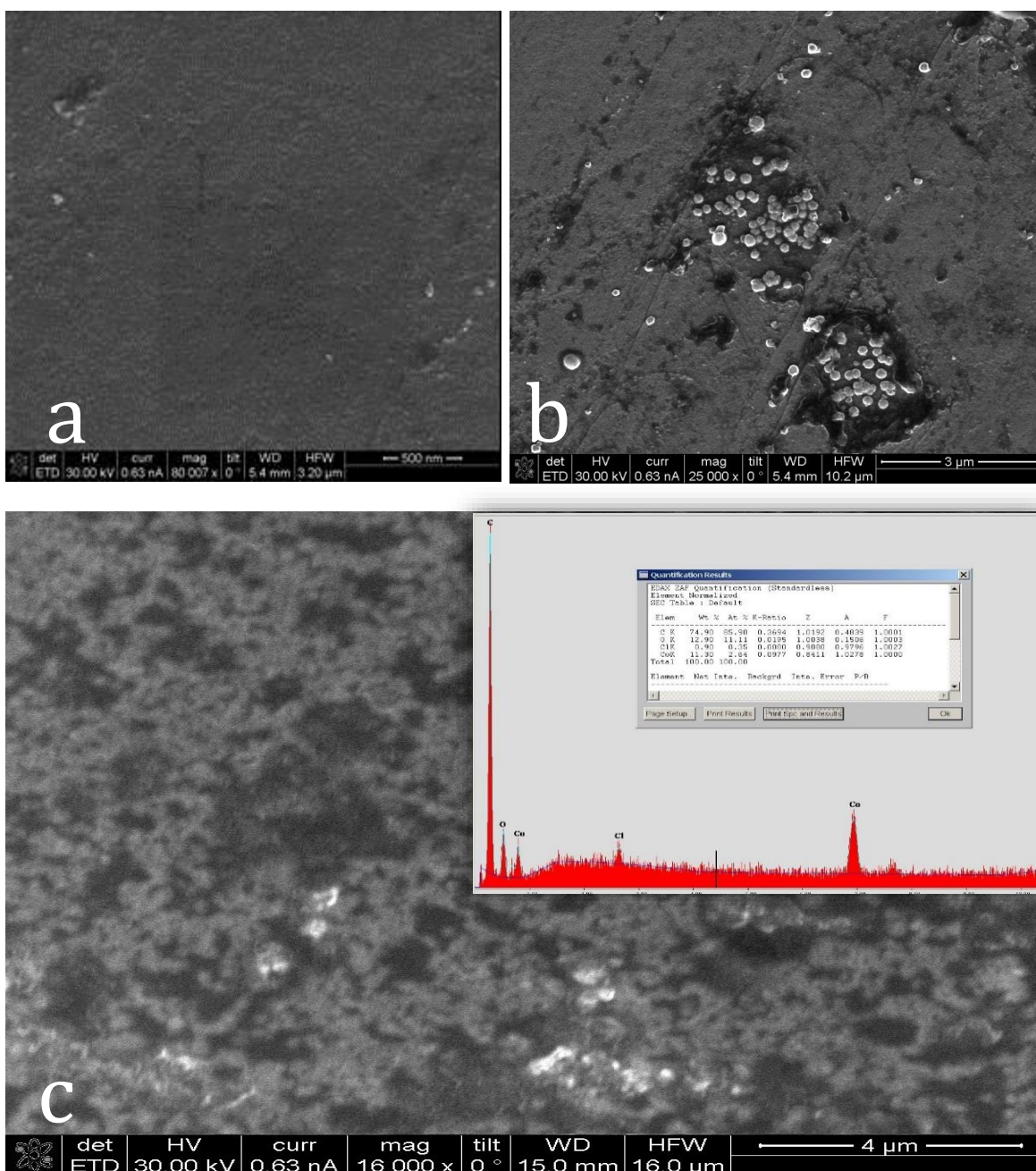
## **Caracterización de los sistemas Espectroscopia Raman Dispersiva (ERD) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

Es conocido que los materiales de carbono han sido estudiados mediante espectroscopia Raman [35] Las señales típicas se localizan en 1360 y 1607  $\text{cm}^{-1}$  en carbonos no ordenados. La Figura 21a muestra señales típicas de carbonos con bajo orden (amorfos). Los espectros Raman de las Figuras 21b y c muestran que además de las señales correspondientes al carbón se presenta otras señales, principalmente tres posiciones  $\sim 540$ , 719 y 1006  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a modos vibraciones espinela. La figura 21d muestra que cuando se depositan los dos metales en el carbón activado se presentan una señal adicional en 687  $\text{cm}^{-1}$ , probablemente al modo vibracional Co-Fe. En la Figura 21e se despliegan todos los espectros de los sistemas estudiados y el CV, para visualizar con mayor facilidad las diferentes señales que aparecen en cada sistema.



**Figura 21.** Comparación de ERD de los sistemas con el blanco. a) ERD del CV (blanco) b) ERD obtenida a partir de un transitorio potencioestático al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0,920 V, durante 300 s en el sistema CV / 50 mM FeCl<sub>3</sub> disuelto en DES-CU a 90 °C, c) ERD obtenida a partir de un transitorio potencioestático al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0,920 V, durante 300 s en el sistema CV / 50 mM CoCl<sub>2</sub> disuelto en DES-CU a 90 °C, d) ERD obtenida a partir de un transitorio potencioestático al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0,920 V, durante 300 s en el sistema CV / Fe, 50 mM CoCl<sub>2</sub> disuelto en DES-CU a 90 °C, e) Comparación de los ERD de los sistemas y el CV .

En la Figura 22, Imágenes MEB grabadas en un electrodo de CV. a) CV sin modificar b) Obtenida a partir de un transitorio potencioestático al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0,920 V, durante 300 s en el sistema CV / 50 mM FeCl<sub>3</sub> disuelto en DES-CU a 90 °C, c) obtenida a partir de un transitorio potencioestático al dar un salto de potencial desde 0.6 V hasta -0,920 V, durante 300 s en el sistema CV / 50 mM CoCl<sub>2</sub> disuelto en DES-CU. En el inserto de la imagen 22c se muestra una espectroscopia dispersiva de rayos x (EDX).



## Conclusiones.

En este trabajo se encontró que el mecanismo de formación de hierro sobre carbón vítreo involucra la nucleación 3D limitada por la difusión, se determinó por primer vez mediante un estudio potenciodinámico el coeficiente de difusión de los iones Fe (III) en DES-CU a 90°C utilizando varios modelos teóricos. Se observó que a potenciales más negativos la densidad de corriente total involucra la contribución de la nucleación 3D limitada por la difusión y la presencia de otro proceso de reducción sobre el medio.

De igual manera se determinó que la electrodeposición de Cobalto sobre carbón vítreo involucra la nucleación 3D limitada por la difusión, mediante modelo teórico de Scharifker y Hills, se encontró que la nucleación es instantánea, caso contrario a la del hierro que su nucleación ocurre progresivamente.

Mediante un estudio de voltamperometria cíclica se observó que en la parte catódica, primero se deposita Fe sobre carbón vítreo, con respecto al Co sobre carbón vítreo, y al depositar Co sobre CV/Fe se requiere de menor potencial, lo que nos indica que el Co se esta depositando sobre Fe, en la parte anódica se observó que el Fe se oxida primero que el Co, para el sistema Co sobre CV/Fe se observó que la oxidación de Fe ocurre a potenciales mas positivos de lo cual nos indica que el Co se esta depositando sobre Fe y de que exista una posible configuración de corazón envolvente.

Mediante un estudio de cronoamperometria cíclica se determinó que el tercer sistema la densidad de corriente total involucra la contribución de la nucleación 3D limitada por la difusión y la presencia de otro proceso de reducción sobre el medio.

Utilizando ERD se comprobó que los metales Co y Fe y la mezcla de ambos fueron electrodepositados en CV, reforzando los modelos teóricos de nucleación.

## Referencias

- [1] Sun S., Murray C., Weller B., D., Folks L., Moser A., Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattice. *Science* 287 (2000) pp. 1989-1992
- [2] Janiak C. *Metal Nanoparticle Synthesis in Ionic Liquids* (2014). Springer, Berlin Heidelberg pp. 1-37.
- [3] You Y., Gu C., Wang X., Tu J., Electrochemical synthesis and characterization of Ni-P alloy coatings from eutectic-based ionic liquid. *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) D642-D648.
- [4] Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V., Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chem. Commun.* (2003) 70-71.
- [5] Abbott A.P., Barron J.C., Frisch G., Gurman S., Ryder K.S., Silva A., Double layer effects on metal nucleation in deep eutectic solvents, *Chem. Phys.* 13 (2011) 10224-10231.
- [6] Abbott A.P., Ttaib K.E., Frisch G., McKenzie K.J., Ryder K.S., Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 4269-4277.
- [7] Abbott A.P., K.E. Ttaib, Frisch G., Ryder K.S., Weston D., The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2443-2449.
- [8] Wright A.C., Faulkner M.K., Harris R.C., Goddard A., Abbott A.P., Nanomagnetic domains of chromium deposited on vertically-aligned carbon nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 324 (2012) 4170-4174



- [9] Carriazo D., Serrano M.C., Gutierrez M.C., Ferrer M.L., del Monte F., Deep eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 4996–5014.
- [10] Abbott A.P. and McKenzie K.J., Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Phys. Chem.* 8 (2006) 4265–4279.
- [11] Pesic B. and Grujicic D., Nucleation mechanisms of iron electrodeposition. McClure Hall, Moscow ID 83844-3024.
- [12] Pesic B. and Grujicic D., Iron nucleation mechanisms on vitreous carbon during electrodeposition from sulfate and chloride solutions *electrochimica Acta* 50 (2005) 4405–4418.
- [13] S.L. Díaz, Jorge.A. Calderón, Oswaldo Esteban Barcia, O.R. Mattos., Electrodeposition of iron in sulphate solutions. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7426–7435.
- [14] Soto A.B., Arce E.M, Palomar-Pardavé M., González I., Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions. *Electrochimica Acta* 41 (1996) 2647-2655.
- [15] Mendoza-Huizar L.H, Robles J., Palomar-Pardavé M., Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521 (2002) 95–106.
- [16] Palomar-Pardavé M., Scharifker B.R., Arce E.M., Romero-Romo Mario., Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4736–4745.

- [17] Correia A.N., Oliveira C.B., Lima-Neto P., Preparation and Characterization of Electrodeposited Iron + Cobalt Thin Films from a Chloride Bath. J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 90-97.
- [18] Sven-Erik W; Böck R., Jakob C, Electrodeposition of thin Fe, Co and Fe-Co layers from choline chloride based deep eutectic solvents (DES) (2009). proceedings 54. International Scientific Colloquium.
- [19] Miranda-Hernández M., Palomar-Pardavé M., Batina N., Gonzalez I., Identification of different silver nucleation processes on vitreous carbon surfaces from an ammonia electrolytic bath, Journal of Electroanalytical Chemistry 443 (1998) 81-93.
- [20] Palomar-Pardavé M., Miranda-Hernández M., Gonzalez I., Batina N., Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions. Surface Science 399 (1998) 80-95.
- [21] Ramírez C., Arce E.M., Romero-Romo M., Palomar-Pardavé M., The effect of temperature on the kinetics and mechanism of silver electrodeposition Solid State Ionics 169 (2004) 81-85.
- [22] Mendoza-Huizar L.H., Rios-Reyes C.H., Cobalt electrodeposition on polycrystalline palladium. Influence of temperature on kinetic parameters, J Solid State Electrochem, 16 (2012) 2899-2906.
- [23] Sebastián P., Vallés E., Gómez E., First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium, Electrochimica Acta, 112 (2013) 149-158.

- [24] Abo-Hamad A., Hayyan M., Abdul M., AlSaadi H., Hashim M.A., Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 551–567.
- [25] Scharifker B., Hills G., Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochimica Acta*, 28 (1983) 879-889.
- [26] Sebastián P., Torralba E., Vallés E., Molina A., Gómez E., Advances in Copper Electrodeposition in Chloride Excess. A Theoretical and Experimental Approach. *Electrochimica Acta* 164 (2015) 187–195.
- [27] Böck R., Lanzinger G., Freudenberger R., Mehner T., Nickel D., Scharf I., Lampke T., Effect of additive and current mode on surface morphology of palladium films from a non-aqueous deep eutectic solution (*DES Journal of Applied Electrochemistry*. 43 (2013) 1207–1216.
- [28] Zhang J.L., Gu C.D., Fashu S., Tong Y.Y., Huang M.L., Wang X.L., Tu J.P., Enhanced corrosion resistance of Co–Sn alloy coating with a self-organized layered structure electrodeposited from deep eutectic solvent, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) D1–D8.
- [29] Gomez E., Valles E., Cojocar P., Raygani A., Magagnin L., Electrodeposition of Sm-Co nanostructures in deep eutectic solvent, *ECS Trans.* 41 (2012) 3–9.
- [30] Scharifker B. R. .and Mostany J. *J. Electroanal. Chem.* (1984).177,13
- [31] Berzins T. and Delahay P., “Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 555-559.
- [32] Sakita A.M.P., Della Noce R., Fugivara C. S., Benedetti A.V. On the cobalt and cobalt oxide electrodeposition from a glyceline deep eutectic solvent. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016) 25048.

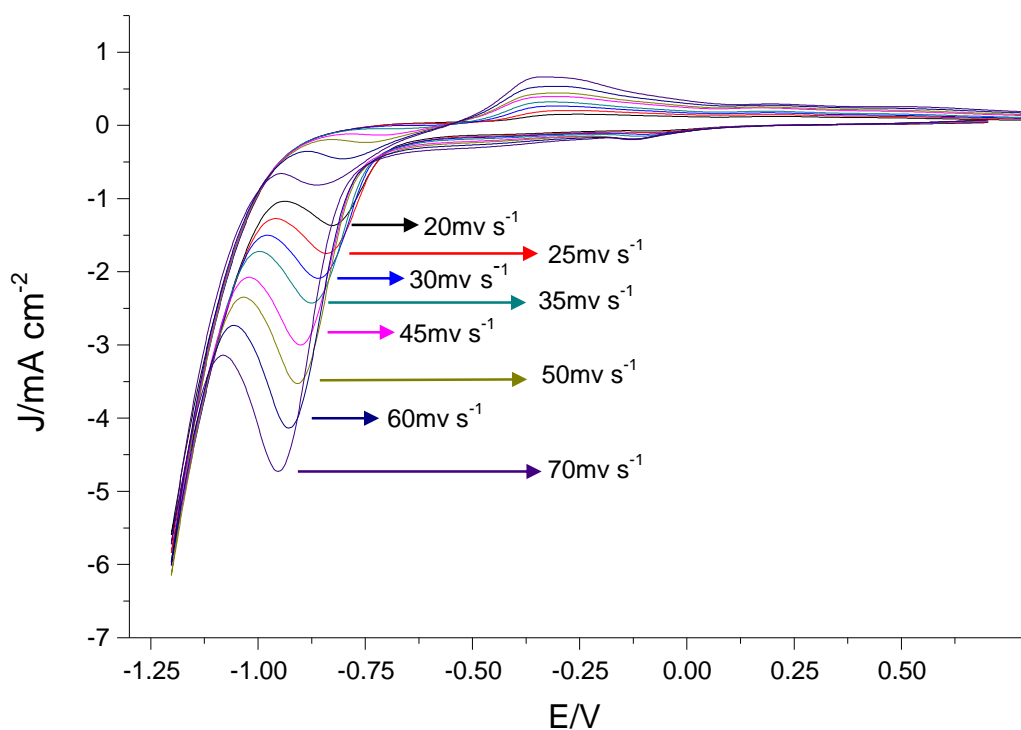
[33] Xu C.W., Pan W.J., Yuan D.S., Tong Y.X., Liu G.K., Preparation of Gd-Co alloy film in acetamide-urea-NaBr melt, T. Nonferr. Metal. Soc. 12 (5) (2002) 1007.

[34] Wang J.C., Xu C.W., Liu P., Tong Y.X., Liu G.K., Preparation of Y-Co alloy film in acetamide-urea-NaBr melt, T. Nonferr. Metal. Soc. 12 (6) (2002) 1191.

[35] Friedal R.A., and Carlson. G.L. Chem Ind. (London) 40 (1971) 1128.

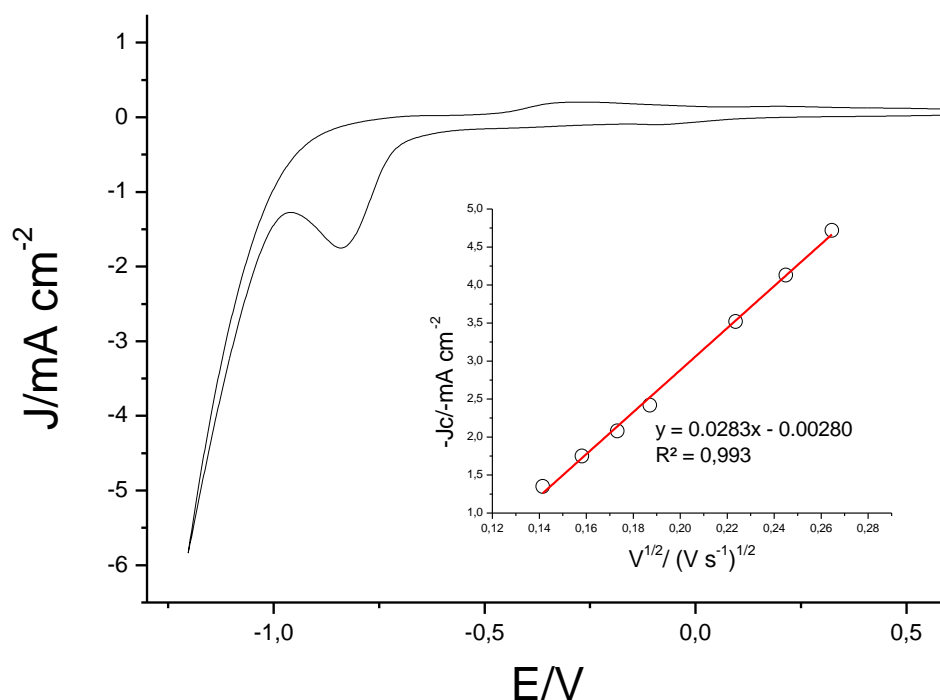
## Apéndice

La Figura 23 muestra una familia de voltamperogramas cíclicos,  $J$  vs  $E$ , obtenidos a diferentes velocidades de barrido del potencial correspondientes a los procesos de reducción y oxidación de Fe en el DES-CU. En todos los casos se observa que la corriente de pico catódica aumenta con la velocidad de barrido y que es mayor que la respectiva anódica.



**Figura 23.** Familia de Voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema CV / 50 mM  $\text{FeCl}_3$  disuelto en DES-CU a 90 °C. El barrido de potencial inició en 0.8 V en dirección catódica a diferentes velocidades de barrido.

La Figura 24 se observa que la densidad de corriente en el pico catódico ocurre aproximadamente en -0.80 V. En el gráfico  $-J_c$  vs.  $v^{1/2}$ , del inserto de la Figura 23 donde  $J_c$  es la densidad de corriente del pico catódico  $\text{mA cm}^{-2}$  y  $v^{1/2}$  es la velocidad de barrido a la un medio  $(\text{V s}^{-1})^{1/2}$ , se observa un comportamiento lineal por lo que el proceso está controlado por difusión, [31].



**Figura 24.** Voltamperograma cíclica obtenida en el sistema CV / 50 mM  $\text{FeCl}_3$  disuelto en DES-CU a 90 °C. El barrido de potencial inició en 0.8 V en dirección catódica a una velocidad de  $25 \text{ mVs}^{-1}$ . El inserto muestra la variación de la densidad de corriente del pico catódico (círculos) como una función de la raíz cuadrada de velocidad de barrido. La línea fue obtenida mediante ajuste lineal de los datos experimentales.